

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-88162

⑬ Int. Cl.⁴D 04 H 1/42
D 01 F 9/08

識別記号

庁内整理番号

7199-4L
7211-4L

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 セラミックファイバーブランケットの製造方法

⑯ 特 願 昭58-196778

⑰ 出 願 昭58(1983)10月20日

⑱ 発 明 者 遠 藤 穂 積 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑲ 発 明 者 田 中 憲 昭 上越市福田町1番地 株式会社化成直江津直江津工場内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

セラミックファイバーブランケットの製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) 前駆体繊維化法で得られた未焼成のセラミックファイバーを層状に集積したのちニードルパンチング処理を施し、次いで、焼成することを特徴とするセラミックファイバーブランケットの製造方法。
- (2) セラミックファイバーがオキシ塩化アルミニウム及び珪素化合物を含む紡糸原液を繊維化して得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 紡糸原液が有機重合体を含んでいることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の方法。
- (4) 紡糸原液中のアルミニウムと珪素との比が Al_2O_3 と SiO_2 との比に換算して99:1〜72:28の範囲にあることを特徴とする特

許請求の範囲第2項又は第3項記載の方法。

- (5) ニードルパンチング処理が1〜30回/cdで行われることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないしは第4項のいずれかに記載の方法。

- (6) セラミックファイバーが紡糸原液を200℃以下の雰囲気温度で繊維化したものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はセラミックファイバーブランケットの製造方法に関するものである。セラミックファイバー、例えばアルミナ系セラミックファイバー等は、優れた耐火性を備え、各種の耐火断熱材として用いられている。

従来、一般使用されているアルミナ系セラミックファイバーは、酸化アルミニウムや、酸化珪素等を含む配合原料を熔融したのち繊維化する、所謂、熔融繊維化法で得られたものである。しかして、該プロセスから得られたままのファイ

イバーは、これをそのまま使用することも不可能ではないが、一般的には、このファイバーからなる原綿を高嵩密度化（例えば $0.1g/cm^3$ 前後の高密度）し、且つ取扱いの容易な材料とするためにニードルパンチング処理してブランケットに加工したり或いは、無機バインダーと共に水中に分散させたのち加圧脱水成形してフェルトやボードに加工して使用している。

ブランケットの製造方法としては、原綿をそのまま層状に集積してニードルパンチング処理を施す方法の他、原綿を予め繊維処理剤で処理したり、或いは、層状集積体の間に補強用の不織布を介在させる等の改良方法が知られている。これらの改良方法は、セラミックファイバー自体が比較的硬いために、そのままニードルパンチング処理を行つた場合には繊維の絡み合いが十分行われなことから高嵩密度化や高強度化を図るために行われるものである。

近時、特に高温用のセラミックファイバーとして、所謂、前駆体繊維化法で得られたセラミ

ックファイバーが注目されつつある。この方法は、無機化合物の繊維前駆体溶液、例えば、アルミナ系セラミックファイバーの場合には、オキシ塩化アルミニウム等の溶液を繊維化したのち焼成して揮発成分を除去してセラミックファイバーを得る方法である。しかしながら、前駆体繊維化法で得られたセラミックファイバーは、熔融繊維化法ファイバーとは異なり、これをブランケット化しようとするとき原綿そのままでは繊維の絡み合いは全く得られず、繊維処理剤で処理しても繊維の絡み合いを良好にし原綿の高密度を $0.1g/cm^3$ 以上とすることはできず、却つて、繊維処理剤の使用によるコスト高を招くものである。

本発明者等は、上記実情に鑑み、前駆体繊維化法で得られたセラミックファイバーのブランケット化について鋭意検討した結果、繊維化工程における最終製品であるファイバー、即ち焼成されたファイバーからなる原綿を加工するという従来の技術常識を打破して、最終製品とな

- 3 -

る前のファイバー、つまり、未焼成繊維の原綿にニードルパンチング処理を施すならば、繊維処理剤を施した場合と同等ないしはそれ以上程度の絡み合いが発現され、しかもその後焼成しても何ら問題を生ずることなく、良好なブランケットが得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明は、かかる意外な知見を基に完成されたものであり、その目的は、前駆体繊維化法で得られたセラミックファイバーを使用したブランケットの工業的有利な製造方法を提供することにある。しかして、かかる目的は、前駆体繊維化法で得られた未焼成のセラミックファイバーを層状に集積したのちニードルパンチング処理を施し、次いで焼成することによつて容易に達成される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法で用いるセラミックファイバーは前駆体繊維化法により製造される。

前駆体繊維化法は、有機金属化合物や金属の

- 4 -

オキシハロゲン化合物を適当な有機増粘剤の存在下若しくは不存在下に繊維化したのち、揮発部分ないしは揮発成分を焼成除去する方法であり、本発明方法は、各種の方法で得られた未焼成のセラミックファイバーを使用し得るが、通常は、オキシ塩化アルミニウムと珪素化合物を含む紡糸原液の繊維化で得られた未焼成のセラミックファイバーが用いられる。

オキシ塩化アルミニウム溶液の製法は公知であり、例えば塩酸または塩化アルミニウム水溶液に金属アルミニウムを溶解させることにより容易に製造できる。オキシ塩化アルミニウムの Al/Cl の原子比は通常 $1.2 \sim 2.0$ 、好ましくは $1.6 \sim 1.9$ である。この比が小さすぎると紡糸原液として適当なアルミニウム濃度の溶液を得るのが困難であり、逆にこの比が大きすぎると、溶液が不安定となり、水酸化アルミニウムのゲルが析出する恐れがある。

珪素化合物としてはシリカゾルが好ましいが、テトラエチルシリケートや水溶性シロキサン誘

導体等の水溶性珪素化合物も~~も~~られる。これらの珪素化合物も前駆体繊維の焼成過程においてシリカに変化し、アルミナが α -アルミナ化するのを抑制すると共に、アルミナの結晶成長を抑制する効果を奏する。

紡糸原液中のオキシ塩化アルミニウムと珪素化合物の比は、 Al_2O_3 と SiO_2 との比に換算して、 $99:1 \sim 72:28$ の範囲にあることが好ましい。珪素化合物の量がこの範囲よりも少ないと、繊維を構成するアルミナが α -アルミナ化しやすく、かつアルミナ粒子が粗大化して繊維が脆化しやすい。また逆に珪素化合物の量が多すぎると、ムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)の他にシリカ(SiO_2)が生成し耐熱性が著しく低下する。

紡糸原液中には有機重合体を存在させるのが好ましい。オキシ塩化アルミニウム水溶液に珪素化合物を添加して所定の濃度になるように濃縮しただけの紡糸原液を用いても本発明を実施することはでき^るが、紡糸原液中に有機重合体

が存在すると紡糸性が~~も~~する。有機重合体としては、繊維形成能のある天然ないし合成の種々の高分子化合物、例えば酢酸化澱粉、ヒドロキシエチル澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の澱粉やセルロースの可溶性誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド等の水溶性合成高分子化合物などが用いられる。なお、有機重合体の選択に際しては、紡糸原液が白濁したり、沈殿が生じたりしないように注意する。有機重合体は紡糸原液に適用される紡糸法に最適な粘度になるように添加するが、通常は紡糸原液の粘度が $1 \sim 1,000$ ポイズになるように添加すればよい。

紡糸原液は、オキシ塩化アルミニウム水溶液に珪素化合物および有機重合体を添加し、アルミニウム濃度が所定の値となるように濃縮することにより調製される。また所望ならば珪素化合物および有機重合体は、濃縮の途中ないしは濃縮後に溶液に添加してもよい。特に有機重合

- 7 -

体は濃縮に際し、発泡を引き起こすことがあり、かかる場合には濃縮後^に有機重合体を添加するのが好ましい。

紡糸方法としては、押出し法、延伸法、吹出し法、遠心法など、公知の任意の方法を採用することができる。例えば吹出し法による場合には、 $5 \sim 100$ ポイズに調整された紡糸原液を $0.1 \sim 0.5$ mmの細孔から高速の空気流中に押出すことにより紡糸が行なわれる。押出された紡糸原液は 200 以下、好ましくは $0 \sim 100$ の空気流中で延伸、乾燥されて前駆体繊維となる。この方法では空気流から前駆体繊維を捕集するまでに、前駆体繊維を十分に乾燥させる必要がある。乾燥が不十分であると、捕集した前駆体繊維が相互に接着したり、弾性回復により液滴化してショットを生ずることがある。

従つて、必要に応じて、加熱空気を使用して発泡を生じない範囲で溶媒の蒸発を促進してもよい。

一方、乾燥が強すぎると、前駆体繊維が十分

- 8 -

に延伸しきれず、繊維径が太くなりすぎたり、前駆体繊維中の H_2O 分や、 Cl 分や、有機重合体等が熱分解を起こし揮散するため繊維が柔軟性に欠け後述のニードルパンチング処理に適さなくなる。すなわち、本発明方法は、未焼成のセラミックスファイバーにニードルパンチング処理を行うことを特徴とするものであるが、これは前駆体繊維が有機金属化合物や金属のオキシハロゲン化物の状態では、その性状が柔軟であることを利用してニードルパンチング^を処理を行わんとするものであり、従つて、糸^上の如く熱分解が生じたのでは、本発明の効果は発現されない。またかかる点からしてもポリビニルアルコールのような有機増粘剤を含む紡糸原液を用いることが好ましい。

前駆体繊維の未焼成体は非晶質であり柔軟性に富んでいるため、この状態で層状に集積したのち、ニードルパンチング処理を施すことにより、大半の繊維を切断することなく、互いに絡み合わせることが出来る。ニードルパンチング

- 9 -

-427-

- 10 -

の回数を1~30回/cmの範囲から適宜選択することにより、所望の嵩密度を有したブランケットを得ることが出来るが、焼成後の嵩密度0.1g/cm程度のブランケットを得るにはニードルパンチングは5~10回/cm行なうのが好ましい。このようにして得られる繊維の未焼成体からなるブランケットは次いで500℃以上の高温で焼成することにより、有機重合体が焼失後も繊維間の絡み合いをそのまま維持し所望の嵩密度及び引張強度を有するアルミナ繊維のブランケットとすることが出来る。焼成は常法に従い500℃以上、好ましくは1200~1300℃で行なわれる。500℃未満では得られるブランケットのアルミナ繊維は強度が小さく、脆弱で、しかも1400℃での再加熱収縮率が大きく実用に適さない。また1400℃以上に加熱すると、結晶の粒成長が進行し、得られる繊維の強度が小さくなる。

本発明によれば繊維の焼成前にニードルパンチング処理を施すことにより焼成後に何らの特

-11-

220本針)により6~7回/cmパンチングを行つてブランケットを得た。次いでこれを1260℃で1時間空気中で焼成した。このブランケットは嵩密度0.10g/cm、引張強度1.2kg/cmであつた。

比較例1

実施例1の方法で得られた生繊維を1260℃で1時間空気中で焼成してアルミナ繊維とした。その後、実施例1と同様に集綿し、ニードルパンチング処理を行つてブランケットを得た。このブランケットは嵩密度0.05g/cm、引張強度0.6kg/cmであつた。

比較例2

実施例1の方法で得られた生繊維を1260℃で1時間空気中で焼成してアルミナ繊維を得た。これをH₂O 1200部、灯油5部、脂肪酸アミンアセテート1部の水エマルジョンに溶解させ実施例1と同様のニードルパンチング処理を施した後、乾燥してブランケットを得た。このブランケットは嵩密度

-13-

別な処理を施さずと結晶質のアルミナ繊維のブランケットを容易に製造することができる。また、本発明方法により得られるセラミックファイバーのブランケットは溶融繊維化法で得られたセラミックファイバーよりなるブランケットよりも耐熱性に優れ、耐火材等に有用である。

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

オキシ塩化アルミニウム水溶液(アルミニウム含有量70g/L、Al/OL(原子比)=1.5)1Lに、20%シリカゾル溶液35g、5%ポリビニルアルコール水溶液27.5gを添加して混合した。この混合液を減圧下、50℃で濃縮して紡糸原液(粘度37ポイズ、アルミナ含有量26.5wt%)とし、吹出し法により紡糸して生繊維を得た。このものの概略の嵩密度は0.05g/cmであつた。これを層状に集綿しニードルパンチング機械(ニードル間隔1.5~2.3mm;

-12-

0.09g/cm、引張強度1.0kg/cmであつた。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名